

PRODUCTION OF OLEFIN HAVING DOUBLE BOND AT MOLECULAR CHAIN TERMINAL

Publication number: JP7010780

Publication date: 1995-01-13

Inventor: TAMURA MITSUHISA; ITO TEISHO; UCHIDA KENJI

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- International: **B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/02;**
C07B61/00; B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00;
C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;
C07C11/02; B01J31/14; C07C2/30

- European:

Application number: JP19930151912 19930623

Priority number(s): JP19930151912 19930623

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7010780

PURPOSE:To provide a method for producing the subject olefin, without accompanying production of a string-like tacky polymer substance as a by-product in trimerization reaction and thereby capable of extremely smoothly carrying out the reaction. CONSTITUTION:In a method for producing an olefin having a double bond at one molecular chain terminal by subjecting at least one kind of monomer selected from a group consisting of ethylene, propylene and 1-butene to trimerization, this method for producing olefin having double bond at the molecular chain terminal is to use a catalytic system containing at least chromium-containing compound and an aluminum-containing compound and add hydrogen to a trimerization reactional system.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-10780

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/02		9280-4H		
B 0 1 J 31/14	X	8017-4G		
C 0 7 C 2/30				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21)出願番号	特願平5-151912	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)6月23日	(72)発明者	田村 光久 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	伊藤 祐昭 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	内田 健司 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74)代理人	丸理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンの製造方法

(57)【要約】

【構成】 エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の单量体を三量化することにより、一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンを製造する方法において、少なくとも下記(A)及び(B)を含有する触媒系を用い、かつ三量化反応系に水素を添加することを特徴とする分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンの製造方法。

(A) クロム含有化合物

(B) アルミニウム含有化合物

【効果】 三量化反応中に粗状の粘着性ポリマー物質の副生を伴わず、よって極めて円滑に反応を行うことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の单量体を三量化することにより、一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンを製造する方法において、少なくとも下記(A)及び(B)を含有する触媒系を用い、かつ三量化反応系に水素を添加することを特徴とする分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンの製造方法。

(A) クロム含有化合物

(B) アルミニウム含有化合物

【請求項2】 エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の单量体並びに水素中における水素(ガス)の濃度が0.1~5.0モル%である請求項1記載の方法。

【請求項3】 エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の单量体がエチレンである請求項1記載の方法。

【請求項4】 触媒系が、一般式C_xR_y。(Xはカルボン酸残基、1,3-ジケトン残基、ハログン原子又はアルコキシル基を表し、mは2~4の整数を表わす。)で表されるクロム化合物、一般式A₁R_nY_{3-n}。(Rは炭素1~6のアルキル基又は水素原子を表わし、Yはハログン原子を表わし、nは0~3の実数を表わす。)で表されるアルミニウム化合物及びビロール環構造単位及び/又はイミダゾール環構造単位を有する空素含有複雑化合物からなる請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を三量化することにより、一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンを製造する方法であって、三量化反応中に粗状の粘着性ポリマー物質の副生を伴わず、よって確めて円滑に反応を行うことができる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エチレンなどのオレフィンを三量化することにより、1-ヘキセンなどの一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンを製造する方法としては、たとえば次の方法が知られている。すなわち、特公平4-66457号公報には、クロム化合物、アルミニウム化合物の加水分解生成物及びドナーピ配位子の反応生成物を触媒として用いる方法が開示されている。また、特開平3-128904号公報には、クロム含有錯体化合物及びアルミニウム化合物を用いる方法が開示されている。しかしながら、これらの方は、三量化反応中に粗状の粘着性ポリマー物質が副生し、該粘着性ポリマー物質が反応器の内壁、攪拌用羽根、配管などに付着して成長

し、反応の円滑な進行を妨害し、遂に反応の続行を不可能にする場合があるといった問題を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を三量化することにより、一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンを製造する方法であって、三量化反応中に粗状の粘着性ポリマー物質の副生を伴わず、よって確めて円滑に反応を行うことができる方法を提供する点に存する。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく執筆検討の結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の单量体を三量化することにより、一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンを製造する方法において、少なくとも下記(A)及び(B)を含有する触媒系を用い、かつ三量化反応系に水素を添加することを特徴とする分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンの製造方法に係るものである。

(A) クロム含有化合物

(B) アルミニウム含有化合物

【0005】 以下、詳細に説明する。本発明は、エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の单量体を原料とし、その三量化反応により一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィン(以下、「末端オレフィン」と記すこととする。)を製造するものである。一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンとしては、たとえば1-ヘキセン、ノネン、ドデセンなどをあげることができる。

【0006】 本発明では(A)クロム含有化合物及び(B)アルミニウム含有化合物を含有する触媒系が用いられる。

【0007】 好ましい(A)クロム含有化合物としては、一般式C_xR_y。(Xはカルボン酸残基、1,3-ジケトン残基、ハログン原子又はアルコキシル基を表し、mは2~4の整数を表わす。)で表される化合物をあげることができる。カルボン酸残基としては、炭素数1~20のものが好ましく、たとえば2-エチルヘキサン酸、ナフチル酸、酢酸、オキシ-2-エチルヘキサン酸、ジクロロエチルヘキサン酸、アセチルアセト酸、肉桂酸、ネオペントン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、修酸などの残基をあげることができる。1,3-ジケトン残基としては、炭素数1~20のものが好ましく、たとえばアセチルアセトン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンの残基をあげることができる。ハログン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素が好ましい。アルコキシル基としては、炭素数1~2

0のものが好ましく、たとえばt-ブトキシ基、i-ブロビル基などをあげることができる。(A)の具体例としては、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(II)ビス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(II)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(II)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、クロム(IV)テトラ(t-ブトキシ)などをあげることができる。なかでも、クロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(II)トリス(ナフテネート)、クロム(IV)(t-ブトキシ)などが好ましい。

【0008】また、他の好ましい(A)クロム含有化合物としては、特開平3-128904号公報に開示されているクロム含有化合物、すなわち化学式Cr₃(C₄H₉N)₆(C₄H₉O)₆を有する化合物、化学式[Cr(C₄H₉N)₆](Na₂)₂·2(O₂C₄H₉)₂を有する化合物、化学式[Cr(C₄H₉N)₆(O₂C₄H₉)₂](Na₂)₂·4(O₂C₄H₉)₂を有する化合物、化学式Cr(N(C₄H₉)₂)₃Cl(CH₃O)(CH₃O)₂OC₄H₉Na₂を有する化合物及びこれら化合物を無機酸化物上に担持した化合物、構造[Cr(C₄H₉N)₆](O₂C₄H₉)₂を含むする化合物、構造[Cr(C₄H₉N)₆(O₂C₄H₉)₂]を有する化合物、構造Cr(N(C₄H₉)₂)₃Cl(CH₃O)(CH₃O)₂OC₄H₉を有する化合物及び該化合物を金属アルキル又はルイス酸である活性化化合物と接触させて得られる化合物などをあげることができる。

【0009】好ましい(B)アルミニウム含有化合物としては、一般式Al_nR_{1-n}Y_{z-n}。(Rは炭素数1~6のアルキル基又は炭素原子を表わし、Yはハロゲン原子を表わし、nは0~3の実数を表わす。)で表されるアルキルアルミニウム化合物をあげることができる。該アルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリソブチルアルミニウム、トリシクロヘキシリアルミニウム、トリメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロド、2塩化エチルアルミニウムなどをあげることができる。なかでも、トリエチルアルミニウム、トリソブチルアルミニウム、水素化ジソブチルアルミニウムなどが好ましい。

【0010】他の好ましい(B)アルミニウム含有化合物として、特公平4-66457号公報に開示されているアルミニウム含有化合物、すなわち上記の一般式Al_nY_{z-n}で表される化合物1モルを1.0~1.1モル

ルの水で部分加水分解して得られる化合物をあげることができる。該化合物の具体例としては、トリソブチルアルミニウム、トリヘキシリアルミニウム、ジソブチルアルミニウム水素化物、ジヘキシリアルミニウム水素化物、イソブチルアルミニウム水素化物、ヘキシリアルミニウム水素化物、ジソブチルヘキシリアルミニウム、イソブチルジヘキシリアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリソブチルアルミニウム、トリーナーP-ブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリドデシルアルミニウム、トリペニルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トナフチルアルミニウム及びトリトリアルミニウムをあげることができる。また、好ましいロカルビルアルミニウムとしては、トリソブチルアルミニウム、トリヘキシリアルミニウム、ジソブチルアルミニウム水素化物及びジヘキシリアルミニウム水素化物をあげることができる。

【0011】触媒系としては、(A)クロム含有化合物

及び(B)アルミニウム含有化合物に加えて、(C)ビロール環構造単位及び/若しくはイミダゾール環構造単位を有する空素含有複素環化合物又は(D)アリキルイソトリル、アミン及びエーテルからなる群より選ばれる一種の化合物を含むことが好ましい。(C)の具体例としては、ビロール、2, 5-ジメチルビロール、1-メチルビロール、2-メチルビロール、3-メチルビロール、3-オクチルビロール、3-ヘプチルビロール、2-エチルビロール、2, 3, 4, 5-トライメチルビロール、3-エチル-2, 4-ジメチルビロール、3-メチルビロール、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインドール、カルバゾール、イミダゾールなどをあげることができる。なかでも、ビロール、2, 5-ジメチルビロール、3-オクチルビロール、3-ヘプチルビロールなどが好ましい。(D)の具体例としては、1, 2-ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラヒドロフラン、ベラトロール、t-ブチルイソトリル、テトラメチルエチレンアミン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラグリム、1, 2-ジエトキシプロパン、2, 3-ジエトキシブタン、0-エジェトキシベンゼン、メチルイソニトリル、エチルイソトリル、フェニルイソトリル、p-トルリルイソトリル、テトラエチルエチレンジアミンなどをあげることができる。なかでも、1, 2-ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、t-ブチルイソニトリル、テラヒドロフラン、ベラトロールなどが好ましい。

【0012】本発明においては、(A)として前記的一般式Cr_nX_{6-n}で表される化合物を用い、(B)として前記的一般式Al_nR_{1-n}Y_{z-n}で表される化合物を用い、かつ前記の(C)ビロール環構造単位及び/若しくはイミダゾール環構造単位を有する空素含有複素環化合物を組

み合わせて用いることが好ましい。このことにより、三量化反応中に粗状の粘着性ポリマー物質の副生を伴わず、よって極めて円滑に反応を行うことができるという本発明の特徴の他に、活性、選択性、調製の容易性、保存性に優れる触媒系であって、しかも触媒として多量のアルミニウム化合物を用いる必要がないという優れた特徴を付加することができる。

【0013】(A) / (B) の使用割合(モル比)は、 $1/1 \sim 1/20$ が好ましく、更に好ましくは $1/1 \sim 1/5$ である。

【0014】(C) 又は (D) は (A) 1 モルあたり $1 \sim 19.0$ モルで用いるのが好ましく、更に好ましくは $1 \sim 9.0$ モルである。(C) が過少な場合は末端オレフィンの選択性が低くなることがある。なお、(C) 及び (D) を共に用いる場合は上記の使用量は、(C) 及び (D) の合計量を基準とする。

【0015】本発明の触媒系を調製するには、たとえば、空素、アルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下、炭化水素系の溶媒に (A) 及び (B) 、必要に応じて (C) 又は (D) を操作して溶解させればよい。炭化水素系の溶媒としては、たとえばベンタノン、ヘキサン、ヘプタン、1-ヘキサン、1-オクテン、トルエン、キシレンなどをあげることができる。

【0016】本発明の三量化反応は、上記の触媒系を用い、かつ二量化反応中に水素を添加して行われる。水素の使用量は、エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体並びに水素中における水素ガスの濃度が通常 $0 \sim 1 \sim 5.0$ モル%、好ましくは $1 \sim 2.5$ モル%となるように調整する。水素の量が過多な場合は、粗状の粘着性ポリマー物質の副生を抑制する効果が不十分なことがあり、一方水素の量が過多な場合は触媒の活性低下又は1-ヘキサンへの選択性の低下を起こす場合がある。

【0017】本発明の三量化反応は、たとえば次のとおり実施される。すなわち、耐圧反応容器に触媒系及び脂肪族炭化水素系の溶媒を仕込み、次にエチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体及び水素を導入し、昇温して反応させればよい。触媒系の使用量としては、反応液中のクロム原子の濃度が $0.000001 \sim 0.05$ モル/1 が好ましく、更に好ましくは $0.0001 \sim 0.01$ モル/1 となるように設定する。該触媒系の使用量が過少な場合は

活性が不十分なことがある。反応温度は、通常 $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。反応温度が低すぎる場合は活性が低く、一方反応温度が高すぎると場合は末端オレフィンの選択性が低くなることがある。反応圧力は、通常大気圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 70\text{ g/cm}^2$ である。反応圧力が低すぎる場合は活性が不十分なことがある。反応時間は、通常 $0.1 \sim 8\text{ h}$ 、好ましくは $0.5 \sim 4\text{ h}$ である。反応時間が短かすぎる場合は反応率が低くなることがある。

10 ⑩ 本発明の反応混合物から目的の末端オレフィンを分離回収するには、たとえば蒸留などの方法が用いられる。

【0018】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。

実施例1

アルゴンの密閉気下、室温のヘブタン溶媒に、(A) クロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート) 8.2 mg (0.17ミリモル)、(B) トリエチルアルミニウム 0.2 g (1.76ミリモル) 及び (C) ピロール 7.7 mg (1.14ミリモル) を混拌して溶解させ、触媒系を得た。次に、内容積 0.5 l の耐圧反応容器に上記の触媒系及びヘブタン溶媒に仕込み、次にエチレン及び水素を導入した。なお、エチレン及び水素中の水素(ガス)の濃度が $3 \sim 2\text{ mol\%}$ となるように調整した。更に、攪拌下、昇温を行い二量化反応を実施した。なお、反応温度 80°C 、反応圧力 30 kg/cm^2 及び反応時間は 2 h とした。反応混合物を固液分離し、固体の重量からポリマー生成量を求め、また液相をガスクロマトグラフィーにて分析して、生成物の量を求め、また生成したポリマー物質について表1のとおり測定した。

条件及び結果を表1に示した。

【0019】実施例2及び3

表1の条件としたこと以外は、実施例1に準じて行った。条件及び結果を表1に示した。なお、すべての実施例においては、生成したポリマーは粉末状で粘着性がなく、反応の障害とはならなかった。一方、すべての比較例においては、生成したポリマーは粗状で粘着性があり、反応器の内壁、攪拌用羽根、配管などに付着して成長し、反応の円滑な進行を妨害した。

【0020】

【表1】

触媒	実施例		比較例		実施例	比較例	
	1	1	2	3		2	
(A) #1	Cr(II)	Cr(II)	Cr(III)	Cr(III)	Cr(III)		
(B) #2	TEAL	TEAL	PIBAO	PIBAO	PIBAO		
(C) #3	PROL	PROL	DME	DME	DME		
(A)/(B)/(C)	1/10/7	1/11/7	1/73/22	1/63/19	1/63/18		

7	8				
モル比					
水素量 mol%	3.2	0	19.1	4.8	0
反応温度 °C	80	80	80	80	80
反応圧力 kg/cm ²	30	30	20	20	20
反応時間 hr	2	2	2	2	2
結果					
活性 g/g-Cr *4	1498	2020	1270	2294	2552
選択率 % *5					
1-ヘキセン	83	78	80	82	80
ポリマー	1.6	1.3	16	16	18
ポリマーの性状 *6	粉末	紐状	粉末	粉末	紐状
ポリマーの [η] *7	0.96	4.93	0.3	*9	5
ポリマーの分子量10 ⁴ *8	3	25	2	*9	30

【0021】*1 (A)

C r (III) : クロム(III) トリス (2-エチルヘキサノエート)

*2 (B)

TEAL : トリエチルアルミニウム

PIBAO : ポリソブチルアルミニキサン

*3 (C)

PROL : ピロール

DME : 1, 2-ジメトキシエタン

*4 活性: 組成のクロム原子1 gあたりの総生成物(1-ヘキセン、ポリマー、その他)量(g)

【0022】*5 選択率

1-ヘキセン: 生成1-ヘキセン量(g) / 総生成物量(g) × 100

ポリマー: 生成ポリマー量(g) / 総生成物量(g) × 100

*6 ポリマーの性状

粉末: 粉末状のポリマー物質であり、粘着性なし

紐状: 紐状のポリマー物質であり、粘着性あり

*7 ポリマーの [η]: ポリマーの極限粘度

*8 ポリマーの分子量: ポリマーの極限粘度から推定したポリマーの絶対的分子量

*9 測定せず

【0023】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、エチレン、プロピレン及び1-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を二量化することにより、一つの分子鎖末端に二重結合を有するオレフィンを製造する方法であって、三量化反応中に紐状の粘着性ポリマー物質の副生を伴わず、よって極めて円滑に反応を行うことができる方法を提供することができた。